

IMAGE FORMING METHOD

Patent number: JP7209903
Publication date: 1995-08-11
Inventor: NAGASE TATSUYA; AKIMOTO KUNIO; UCHIDA
TAKESHI
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: G03G9/08; G03G9/113; G03G15/08; G03G21/10
- european:
Application number: JP19940007165 19940126
Priority number(s): JP19940007165 19940126

Abstract of JP7209903

PURPOSE: To obtain a developer and image forming method which substantially prohibit generation of adhesion of external additives and toner binder resin to a carrier and are, therefore, capable of improving durability performance. **CONSTITUTION:** A toner recycling system using the developer consisting of at least the toner, the external additives and the carrier is adopted in this image forming method. The developer consisting of the toner contg. at least one kind of the external additives selected from a group of silica, titania and alumina which satisfy $0.8 \leq X \leq 1.0$ when the change of the amt. of the external additives of the toner is defined as $X = (\text{the amt. of the surface additives of the recycled toner}) / (\text{the amt. of the surface additives of the new toner})$ and which is $\leq +5 \mu\text{C/g}$ in the electrostatic charge quantity of the external additives with the carrier and the carrier which is 25 to 50 number % in the amt. of the surface fluorine of the fluororesin coated carrier is used in the image forming method described above.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-209903

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

9/113

15/08

1 1 0

G 0 3 G 9/ 08

3 7 4

3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-7165

(22)出願日 平成6年(1994)1月26日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 長瀬 達也

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 秋本 国夫

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 内田 剛

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 外添剤とトナーバインダー樹脂のキャリアへの付着現象が生じにくい。そのため耐久性能を向上できる現像剤及び画像形成方法の開発。

【構成】 少なくともトナー、外添剤、キャリアからなる現像剤を用い、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、該トナーの外添剤量の変化が、 $X = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$

とするとき、 $0.8 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつ該外添剤の該キャリアとの帯電量が $+5 \mu\text{C/g}$ 以下であるシリカ、チタニア、アルミナの群から選ばれる少なくとも1種の外添剤を含有するトナーとフッ素樹脂コーティングキャリアの表面フッ素量が25~50個数%であるキャリアからなる現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともトナー、外添剤、キャリアからなる現像剤を用い、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、該トナーの外添剤量の変化が、

$X = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とするとき、

$0.8 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつ該外添剤の該キャリアとの摩擦帯電量が $+5 \mu\text{C/g}$ 以下であるシリカ、チタニア、アルミナの群から選ばれる少なくとも1種の外添剤を含有するトナーと、フッ素樹脂コーティングキャリアで表面フッ素量が25～50個数%であるキャリアからなる現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記外添剤の前記キャリアとの摩擦帯電量が $-30 \mu\text{C/g}$ 以上 $5 \mu\text{C/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 請求項1記載の画像形成方法において、トナーの外添剤の混合工程に高速攪拌混合機を用いその充填率を70～90%に制御することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電潜像をトナーにより現像し画像を形成する画像形成方法に関し、特にトナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば電子写真法においては、通常、光導電性感光体よりなる静電潜像担持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、次いでこの静電潜像をバインダー樹脂中に着色剤等を含有させて微粒子状に形成してなるトナーによって現像し、可視画像を形成する。得られたトナー像を転写紙等の支持体に転写し定着して複写画像形成プロセスを終える。一方、転写後の感光体は除電され、次いで転写されずに感光体上に残留したトナーがクリーニングされた上、次の画像形成に供される。この様に可視画像を得るためにはトナー像を定着する事が必要であり、従来においては熱効率が高く、高速定着が可能な熱ロール定着方式が広く採用されている。

【0003】 一方、トナーを経済的に使用する観点から、クリーニングにより回収したトナー（以下このトナーをリサイクルトナーと称する）を再び現像器に戻してこれを再利用する、所謂トナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法が注目を浴びている。このリサイクルシステムに適用される現像剤においては以下の特性が要求される。

【0004】 クリーニング工程及び現像器迄のトナー搬送工程（リサイクル工程）において受けるせん断力によりトナーが変形、破碎を生じないこと。

【0005】 キャリア表面状態がトナースペント及び膜

摩耗によって変化を生じないこと。

【0006】 そこでこのような要請に対応すべく、例えば（1）特開平2-110572号公報にはトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において金属架橋スチレン-アクリル共重合体樹脂と、ポリオレフィンと、脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステルと、疎水性無機微粒子を含有し、ポリオレフィン5重量部以上、脂肪酸アミド・エステル含有割合Aとポリオレフィン含有割合Bの比A/Bが1以上の現像剤を用いる方法が提案されている。一方キャリア粒子としてはキャリア被覆材料としてフッ素樹脂を使用することは公知であり、またキャリア表面の特定原子の存在量を規定した磁性体分散型キャリアを用いるものが提案されている。例えば（2）特公平2-17109号公報にはキャリア芯材表面にトリフロロメチルメタクリレート単量体を50重量%以上含有する単量体混合物から得た分子量・極限粘度0.01～2.0の重合体または該重合体を含む組成物を被覆するキャリアが提案されている。

【0007】 また（3）特開平3-1164号公報にはキャリア表面の全原子中のフッ素原子の存在量を6～30atomic%としたキャリアを用いる方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記（1）の公報記載の技術では離型剤種の選定により無機微粒子がトナーに強固に付着し押し込まれにくくなるものの、無機微粒子の帯電性がキャリアに対して逆極性でありトナーがキャリアに静電的に移行しやすく、ひいてはキャリア表面へのトナースペントを引き起こす。その結果、帯電量の長期に渡る安定性に欠け、現像剤寿命が短いという欠点があった。

【0009】 前記（2）の公報記載技術をトナーリサイクルシステムに適用するとトナー微粉がキャリア表面上へスペントし現像剤としての長期の使用に耐えない欠点をもっていた。

【0010】 また（3）の公報記載技術ではトナーリサイクルシステムに対して磁性体分散型キャリアを適用しようすると、リサイクルトナーがキャリアに付着しやすく現像剤としての耐久性能が短くなってしまふ欠点があった。

【0011】 本発明者等は鋭意検討の結果、トナーリサイクルシステムにおいてトナー表面の外添剤をキャリアとの帯電性において帯電量が $5 \mu\text{C/g}$ 以下であるシリカ、チタニア、アルミナの群から選ばれる少なくとも1種の外添剤とし、かつリサイクルトナー粒子の外添剤量の変化を最小限に保ち、フッ素樹脂コーティングキャリアの表面フッ素量を25～50個数%とするキャリアからなる現像剤を使用する事でキャリアへのトナースペントを回避でき、長期に渡りトナー帯電量が安定な現像剤を達成できる事を見だし、本発明を完成した。

【0012】 本発明は以上の事情に基づいて提案された

ものであって、その目的とするところは、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において高耐久性を有する現像剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記の各項によって達成される。

【0014】(1) 少なくともトナー、外添剤、キャリアからなる現像剤を用い、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、該トナーの外添剤量の変化が、

$X = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$

とするとき、 $0.8 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつ該外添剤の該キャリアとの摩擦帯電量が $+5 \mu\text{C/g}$ 以下であるシリカ、チタニア、アルミナの群から選ばれる少なくとも1種の外添剤を含有するトナーと、フッ素樹脂コーティングキャリアで表面フッ素量が25~50個数%であるキャリアからなる現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0015】(2) 前記外添剤の前記キャリアとの摩擦帯電量が $-30 \mu\text{C/g}$ 以上 $5 \mu\text{C/g}$ 以下であることを特徴とする(1)項に記載の画像形成方法。

【0016】当該フッ素樹脂コーティングキャリアはキャリア表面のフッ素存在量をキャリア表面耐汚染性能を確保するよう規定し、一方トナー表面に通常添加される外添剤にキャリアとの帯電量が $5 \mu\text{C/g}$ 以下のシリカ、チタニア、アルミナを使用し、かつリサイクルシステムでの外添剤の変化量を最小限に抑制する事でクリーニングプロセス、リサイクルプロセス等による大きなストレスを受けた場合でも、キャリア表面の汚染性は低く、トナー帯電量の長期に渡る安定性が得られる。

【0017】本発明の画像形成方法は結着樹脂、着色剤、離型剤及び必要に応じてその他の添加剤を含有するトナー粒子において、リサイクルトナーの外添剤量、及びキャリア表面のフッ素元素量における適正な存在量の範囲を規定する事により目的を達成できる。尚、各項目は下記測定法に基づき、単位系は個数%で規定した。

【0018】本発明においてトナー粒子表面上の外添剤存在量、キャリア表面上のフッ素存在量はESCA1000(島津製作所製)を用いて測定されたものであり、X線(MgK α)出力10.0kV、20.0mAでトナー及びキャリアをサンプル皿(深さ2mm 直径1cm)にすり切りで入れ、表面成分の定量計算には炭素:C1s、酸素:O1s、窒素:N1s、フッ素:F1s、珪素:Si2p、チタン:Ti2p3/2、アルミニウム:Al2p、ジルコニウム:Zr3d3/2、3d5/2等のピークを使用し、ピーク面積からそれぞれの量を求めた。これらのピーク面積を使用し、各元素による強度補正として感度係数による補正を行い強度比とした。

【0019】

【作用】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明に用いる画像形成方法としてはトナーリサイクルシステムを採用して画像を形成する。即ち、トナーリサイクルシステムとは転写されずに感光体上に残留した未転写トナーをクリーニング部で一般的にはブレードにより回収し、この回収したトナーを再び現像器、及びまたはトナー補給ボックスに戻し再使用するシステムを指す。該回収トナーを以後リサイクルトナーと呼ぶ。

10 【0021】一方、トナー表面における外添剤の状態及び外添剤の極性を考慮しない場合には、転写工程を経た後に感光体上に外添剤の残留が起こり、リサイクルトナー中の外添剤量が過多となる場合や、外添剤自体が未転写トナーより脱離し、リサイクルトナーの外添剤量が減少する場合等の不都合が発生する。

【0022】本発明の画像形成方法では外添剤がトナー表面で殆ど変化を受けないために、トナーリサイクルシステムにおいてもトナー表面から外添剤が脱落する事なく、繰り返しの使用に耐え得る。トナー外添剤量の変化 X (但し $X = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とする)が0.8未満の場合、帯電量低下が発生し長期に渡る使用に耐えない。一方トナー外添剤量の変化 X が1.0より大きい場合には、トナー表面から離脱し、感光体に物理的付着力により付着した外添剤が成長し、画像上に黒ボチが発生する。

【0023】同時に外添剤は具体的にはキャリアとの帯電量が $5 \mu\text{C/g}$ 以下で、キャリアに対する極性が同極性又は弱逆極性である事が必須であり、キャリアとの帯電量が $5 \mu\text{C/g}$ を越える正帯電性シリカ等の逆極性外添剤を使用するとキャリアへのトナースペントが助長され、帯電量低下が発生し長期の使用に耐えない。

【0024】図1は、本発明の画像形成方法に適用できる画像形成方法の一例を示す。7は感光体であり、この感光体7は回転ドラム状の形態を有しており、有機光導電体、金属光導電体、所謂Se-Te、As₂Se₃が好ましく、特に易廃棄性の観点から有機感光体が好ましい。感光体の周囲にはその回転方向上流側から下流側に向かって、順に帯電器1、露光光学系2、現像器3、転写器5、分離器6、クリーニング器8が配置されている。10は定着器である。

【0025】この画像形成装置においては、帯電器1により感光体7の表面が一様な電位に帯電され、次いで露光光学系2により像様露光されて感光体7の表面に静電潜像が形成される。そして、現像器3内に収容された後述する特定のトナー及びキャリアからなる現像剤により、上記の静電潜像が現像されてトナー像が形成される。このトナー像は転写器5により記録材Pに静電転写され、熱ローラー定着器10により加熱定着されて定着画像が形成される。一方、転写器5を通過した感光体7

はクリーニング器8により残留トナーがクリーニングされて次の画像の形成に供される。さらにクリーニング器に回収されたトナーは後述するトナーリサイクルシステムにより再び現像器3及びまたはトナー補給ボックス11に戻されて再使用に供される。

【0026】トナーリサイクルシステムの具体例を図2及び3に示す。この例において12は現像器、13は現像スリーブ、14は感光体、15はクリーニング器、16はトナー搬送スクリュウ1、17はトナー搬送スクリュウ2、18はトナー搬送スクリュウ3、20はトナー補給ボックスである。本例の装置はトナー搬送スクリュウ1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、現像器に具備された該回収トナー専用の分配器19（ニュートナー供給口とは別体）に供給する様にしたものである。即ち、16のトナー搬送スクリュウ1、17のトナー搬送スクリュウ2、18のトナー搬送スクリュウ3はそれぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有してなり、トナーは回転軸の回転に伴って羽根により順次搬送され、分配器19に供給され、回収したトナーは再び感光体14上の潜像現像に供される。

【0027】一方、図3の12~18、20は図2と同様で、本例の装置ではトナー搬送スクリュウ1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、トナー補給ボックスに供給するようにしたものである。本例の図2との差異はトナー補給ボックス内で新トナーと回収したリサイクルトナーを予め攪拌混合した後、現像器に供給するところに特徴がある。

【0028】本発明に用いるトナーバインダー樹脂としては特に限定を受けないが、例えばポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリルポリエステル樹脂、スチレン-アクリル結晶性ポリエステルグラフト樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0029】トナー粒子（以下着色粒子と称する）中にはバインダー樹脂の他に必要に応じて着色剤、荷電制御剤、離型剤、磁性体等の成分が含まれる。添加量は特に限定されないが各々1重量部から50重量部が好ましい。

【0030】着色剤としては例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ローズベンガル等、及びこれらの混合物を用いることができる。

【0031】荷電制御剤としてはニグロシン系染料、4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム化合物等を用いることができる。

【0032】離型剤としては低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、例えばマイクロワックス、フィッシャートロブシュワックス等の高融点パラフィンワックス、例えば脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸高級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル等のエステル系ワックス、アミド系ワックス等を用いることができる。

【0033】磁性体としてはフェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施す事により強磁性を示す合金、例えばマンガノ銅-アルミニウム、マンガノ銅-錫等のマンガノと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる合金等を挙げる事が出来る。

【0034】外添剤としてはトナーの流動性を改善でき、現像剤として使用するコーティングキャリア粒子との帯電量が $5\mu\text{C/g}$ 以下であるシリカ、チタニア、アルミナが好ましい。トナー帯電量が過多になることを防止するため好ましくは帯電量が $-30\mu\text{C/g}$ 以上 $5\mu\text{C/g}$ 以下であることが適切である。該帯電量の測定方法はキャリアと外添剤を外添剤濃度0.5重量%になるように調整し、 20°C 、相対湿度50%条件下で20分振とうして測定する。

【0035】帯電量の制御はキャリアコーティング材料、外添剤種類あるいは外添剤の表面処理剤の種類をそれぞれ変化させることで達成できる。外添剤の表面処理剤としては、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等を挙げることができる。尚、一次粒子径としては $5\sim 50\text{nm}$ のものが良く、該一次粒子径はSEMで観察測定した数平均一次粒子径を指す。

【0036】外添剤のトナー表面への分散方法は内部に回転羽根を1種または2種有する高速攪拌型混合機にトナー組成物とトナー外添剤を入れ高速で攪拌する事により、トナー表面に外添剤を付着させる。

【0037】本発明者らは鋭意検討の結果、本混合工程において高速攪拌型混合機中での着色剤トナー粒子、外添剤の充填率を75~90%に制御する事により、トナー表面から外添剤が離脱しにくい事を見いだした。ここで充填率とは以下の式で定義される。

【0038】充填率 $=$ （（着色剤粒子+外添剤微粒子）の質量÷着色剤静嵩密度）÷高速攪拌型混合機容量 $\times 100$ [%]

高速攪拌型混合機としてはヘンシェルミキサー（三井三池社製）、LMA5型（奈良機械社製）、VG25型（富士産業社製）等の公知の混合機を使用する事ができる。

【0039】キャリアコーティング用樹脂として物理的付着力、キャリア表面汚染防止の観点から低表面エネルギーのフッ素系樹脂が広く利用されている。該フッ素樹

脂として具体的には、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン/六フッ化エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、側鎖にフッ素原子を置換してなる基を有する含フッ素系樹脂、及びスチレン、ビニル重合体との共重合体等を用いる事ができる。前記含フッ素樹脂の中でも特に2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体、2,2-ジフロロ*

結着樹脂；ポリエステル樹脂
着色剤；カーボンブラック
離型剤；低分子量ポリプロピレン

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径10 μ mの着色粒子Aを得た。得られた着色粒子A100部に対して表面をジメチルジクロロシランで処理した一次粒子径15nmの疎水性シリカ（キャリア粒子との帯電量-10 μ C/g）を1.0部加えてヘンシェルミキサーにて充填率85%となるようにして混合処理してトナーAを得た。該トナーAのESCAに依る表面シリカ量は7.0個数%であった。

【0042】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体からなる樹脂で被覆したキャリアAを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は33個数%であった。 ※

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂
着色剤；カーボンブラック
離型剤；ポリオレフィンワックス

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径9 μ mの着色粒子Bを得た。得られた着色粒子B100部に対して表面をオクチルトリメトキシシランで表面処理した一次粒子径12nmの疎水性シリカ（キャリアとの帯電量-23 μ C/g）0.8部を加えてヘンシェルミキサーにて充填率が75%となるようにして混合処理してトナーBを得た。該トナーBの表面シリカ量は5.0個数%であった。

【0046】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比80：20重量部）からなる樹脂で被覆したキ★

結着樹脂；スチレン-アクリル-ポリエステルブレンド樹脂
着色剤；カーボンブラック
離型剤；低分子量ポリプロピレン

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径9 μ mの着色粒子Cを得た。得られた着色粒子C100部に対して表面をジメチルジクロロシラ

*-3,3,3-トリフロロプロピルメタクリレートが好ましい。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において、「部」は重量部を表す。

【0041】（実施例1）

100部

8部

4部

※【0043】このトナーAとキャリアAからなる現像剤をリサイクルトナーがトナー補給ボックスに戻される機構（図3参照）を有するように改造したコニカ（株）社製電子写真複写機U-BIX 3035を用いて実写評価を行った。

【0044】ブレードによりかき取られクリーニング器に回収されたリサイクルトナーを取り出し、その表面シリカ量の定量を行った。その結果、表面シリカ量は6.4個数%でX=0.91となった。更に実写評価を継続してもこれらの値に大きな変動は無く、カブリの発生等の帯電量低下に伴う不良は発生しなかった。以後30,000コピー後も帯電量の変動は無かった。

【0045】（実施例2）

100部

10部

4部

30 ★キャリアBを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は26個数%であった。

【0047】このトナーBとキャリアBからなる現像剤をクリーニングされたトナーが現像器に直接戻される機構（図2参照）を有するよう改造したコニカ（株）社製電子写真複写機U-BIX 2125を用いて実写評価を行った。

【0048】クリーニング器に回収されたトナーを取り出しその表面シリカ量の定量を行った結果、表面シリカ量は4.8個数%、X=0.96であった。更に実写評価を継続してもこれらの値に大きな変動は無く、カブリは発生しなかった。30,000コピー後も変化は無かった。

【0049】（実施例3）

100部

10部

3部

ンで処理した一次粒子径15nmの疎水性シリカ（キャリアとの帯電量-18 μ C/g）を0.6部及び一次粒子径45nmの酸化チタン（キャリアとの帯電量+1 μ C/g）0.6部を加えてヘンシェルミキサーにて充填率が88%となるようにして混合処理してトナーCを得た。該トナーCの表面

シリカ、チタニア量合計は8.5個数%であった。

【0050】一方、キャリアとして2,2-ジフロロ-3,3,3-トリフロロプロピルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比90：10）からなる樹脂で被覆したキャリアCを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は45個数%であった。

【0051】このトナーCとキャリアCからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻*

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂

100部

着色剤；カーボンブラック

10部

離型剤；ポリオレフィンワックス

4部

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ の着色粒子Dを得た。得られた着色粒子D100部に対して表面をアミノ変性シリコーンオイルで処理した一次粒子径9nmの疎水性シリカ（キャリアとの帯電量 $+15\mu\text{C/g}$ ）を0.8部加えてヘンシェルミキサーにて充填率が78%となるようにして混合処理してトナーDを得た。該トナーDの表面シリカ量は5.2個数%であった。

【0054】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比80：20重量部）からなる樹脂で被覆したキ※

結着樹脂；ポリエステル樹脂

100部

着色剤；カーボンブラック

10部

離型剤；低分子量ポリプロピレン

3部

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ の着色粒子Eを得た。得られた着色粒子E100部に対して表面をオクチルトリメトキシシランで処理した一次粒子径12nmの疎水性シリカ（キャリアとの帯電量 $-20\mu\text{C/g}$ ）を0.5部、及び疎水性アルミナ（キャリアとの帯電量 $+3\mu\text{C/g}$ ）0.8部を加えてヘンシェルミキサーにて充填率が60%となるようにして混合処理してトナーEを得た。該トナーEの表面シリカ量は7.2個数%であった。

【0058】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体からなる樹脂で被覆したキャリアAを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は33個数%であった。

【0059】このトナーEとキャリアAからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有する様改造したコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX 3035を用いて実写評価を行った。

【0060】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを取り出しその表面シリカ量の定量を行った。その結果、表面シリカ量は3.0個数%、 $X=0.42$ であった。

*される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX1520を用いて実写評価を行った。

【0052】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを取り出しその表面シリカ量の定量を行った結果、表面シリカ量は7.0個数%、 $X=0.82$ であった。更に実写評価を継続しても値に大きな変動は無く、カブリは発生せず、30,000コピー後も変化はなかった。

【0053】（比較例1）

※キャリアBを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は26個数%であった。

【0055】このトナーDとキャリアBからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX1520を用いて実写評価を行った。

【0056】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを取り出しその表面シリカ量の定量を行った。表面シリカ量は4.7個数%、 $X=0.90$ であった。しかし帯電量低下がリサイクルトナー量が定常になると考えられる3000コピー以降発生し、得られる画像上にカブリが発生した。

【0057】（比較例2）

更に実写評価を継続すると5000コピー以降、トナー帯電量の低下が激しくなり、トナー飛散が発生し、複写機内を汚染した。

【0061】（比較例3）実施例1に記載したトナー粒子Aと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比40：60）樹脂で被覆したキャリアD（ESCAによる表面フッ素量は14個数%）からなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX 1520を用いて実写評価を行った。

【0062】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを取り出しその表面シリカ量の定量を行った。その結果、表面シリカ量は6.0個数%、 $X=0.86$ であった。しかし、キャリアの帯電付与能力が低いことトナーの帯電量が十分ではなく満足な画像を得る事ができなかった。

【0063】（実施例4及び比較例4～7）実施例1の条件において、トナー及びキャリアの製造条件をコントロールして、下表のごとき現像剤を作製した。これを用いて実施例1と同様に性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

	外添剤量 の 変 化 (X)	外添剤・キ ャリア帯電 量($\mu\text{C/g}$)	表面フッ素 量(個数%)	3万回コピー後の性能変化	
				カブリの発生	帯電量変動
実施例1	0.91	- 10	33	0.001以下	ほとんどなし
実施例4	0.91	3	33	0.002以下	ほとんどなし
比較例4	0.75	- 10	33	0.003	あり
比較例5	0.91	7	33	0.005	ややあり
比較例6	0.91	- 10	20	0.002	あり
比較例7	0.91	- 10	60	0.005	ややあり

【0065】本発明のトナー及びキャリアを用いた画像形成方法は明らかに従来のものより耐久性の高いことが分かる。

【0066】

【発明の効果】本発明により、トナーの外添剤の保持性能が良好で、かつキャリアとの摩擦帯電性が良く、トナー表面性が保持され外添剤とトナーバインダー樹脂のキャリアへの付着現象（トナースペント現象）が生じにくい。そのため耐久性能を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した複写機を説明する図。

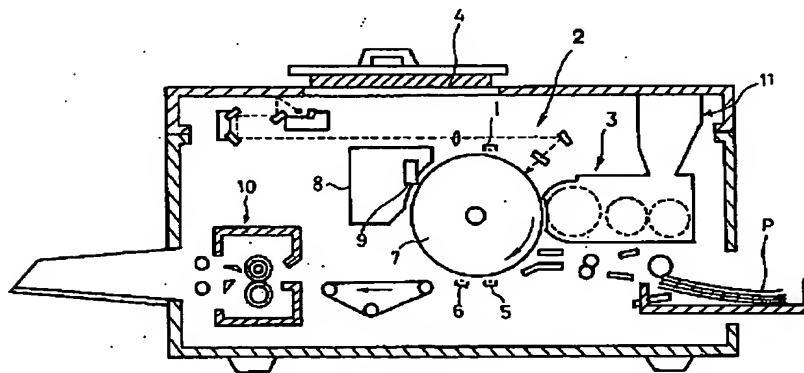
【図2】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説明する図。

【図3】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説明する図。

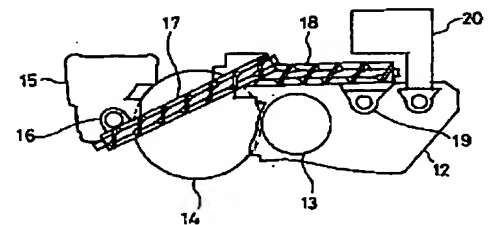
【符号の説明】

- 12 現像器
- 14 感光体
- 15 クリーニング器
- 16 トナー搬送スクリュウ1
- 17 トナー搬送スクリュウ2
- 20 トナー補給ボックス

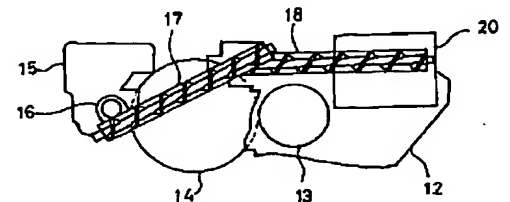
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 G 15/08

21/10

識別記号

1 1 2

5 0 7 E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/10

21/00

3 5 4

3 2 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.